

明細書

船舶バラスト水の処理方法

技術分野

[0001] この発明は、船舶のバラスト水中に生息する各種生物を、簡便かつ確実に駆除し得る船舶バラスト水の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶は、積荷を積載していないか、あるいはその積載量が少ない場合、喫水線が下がり、バランスを保ち難くなる。そこで、船舶は、海洋を安全に航行するために、バラスト水として淡水もしくは海水を積載している。このようなバラスト水は、荷揚港を出港する前に船内に汲み入れられ、積載港に入港する前あるいは積荷を積載する際に船外に排出される。

[0003] バラスト水としての淡水もしくは海水は、ポンプなどで吸水されて船舶内部に構成された密閉区画に収容される。このとき、吸水地域に生息するプランクトンや細菌などの各種微生物、微小な貝類などの水生生物が取り込まれる。このようなバラスト水を積載港付近の沿岸や港湾などで排出することによって、周辺海域の生態系が乱されるという問題が起こっている。さらに、バラスト水は、長期間にわたり閉鎖的で光のない状態に保持されることから、溶存酸素量が低下している。このような貧酸素(還元)状態のバラスト水を排出することによって、周辺海域の生物に悪影響を及ぼすことも懸念される。

[0004] 上記のように、バラスト水は暗い還元状態に長時間保持されるために、バラスト水には、光や溶存酸素を必要とするプランクトンや好気性菌は生息しにくく、プランクトンが休眠状態にあるシストや嫌気性菌が繁殖する傾向にある。このシストは、その外壁がプランクトンの細胞壁膜とは全く異なって、非常に強固な構造であるため、極めて耐久性が強い。

[0005] 上記の問題点に鑑み、本出願人は、船舶のバラスト水に、有害プランクトンのシストを殺滅するのに有効な量の過酸化水素または過酸化水素発生化合物を維持するとかからなる有害プランクトンのシストの殺滅方法を提案した(日本特許第2695071号

公報:特許文献1)。

また、船舶のバラスト水に塩素系殺菌剤あるいは過酸化水素を添加して、有害藻類のシストを死滅させることからなる船舶バラスト水殺菌方法も提案されている(日本公開特許平4-322788号公報:特許文献2)。しかしながら、塩素系殺菌剤を添加した場合には、バラスト水にトリハロメタンが生成し、環境への問題が懸念される。

さらに、船舶のバラスト水に存在する生物が生存できないレベルにまで溶解(溶存)酸素および/または二酸化炭素の濃度が減少するように、抗酸化剤として、例えば、鉄パウダーのような金属パウダーを添加する方法も提案されている(日本公表特許2000-507153号公報:特許文献3)。しかしながら、バラスト水の溶存酸素の濃度を生物が生存できないレベルにまで低下させると、バラスト水を排出することによって、周辺海域の生物に悪影響を及ぼすことが懸念される。

[0006] 一方、船舶のバラスト水中の生物を、薬剤の添加以外の方法で駆除する種々の方法が提案されている。例えば、バラスト水槽に電極を配置して通電する方法(日本公開特許2001-974号公報:特許文献4)、バラスト水の流路に電極対を設けて電場を発生させる方法(日本公開特許2003-334563号公報:特許文献5)、バラスト水を一定時間加熱する方法(日本公開特許平8-91288号公報:特許文献6)、バラスト水のタンク内に窒素ガスを供給する方法(日本公開特許2002-234487号公報:特許文献7)、およびバラスト水のタンク内に蒸気を注入する、蒸気とオゾンとを注入する、あるいは蒸気を注入しつつ紫外線を照射する方法(日本公開特許2004-160437号公報:特許文献8)なども知られている。しかしながら、これらの方法はいずれも大がかりな装置を必要とし、既存の船舶においては実用性に乏しい。

[0007] 特許文献1: 日本特許第2695071号公報

特許文献2: 日本公開特許平4-322788号公報

特許文献3: 日本公表特許2000-507153号公報

特許文献4: 日本公開特許2001-974号公報

特許文献5: 日本公開特許2003-334563号公報

特許文献6: 日本公開特許平8-91288号公報

特許文献7: 日本公開特許2002-234487号公報

特許文献8: 日本公開特許2004-160437号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] この発明は、船舶バラスト水中に生息する各種生物、すなわち動物プランクトン、植物プランクトン、プランクトンが休眠状態にあるシスト、細菌などの微生物および微小な貝類などの水生生物などを簡便かつ確実に駆除すると共に、処理後のバラスト水中に薬剤成分が残存することなく、安心して海に排出することができ、溶存酸素が適正量であってバラスト水を排出する周辺海域の生物に悪影響を及ぼすことのない、安全性の高いバラスト水の処理方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] この発明の発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、船舶のバラスト水に、過酸化水素または過酸化水素発生化合物と、第一鉄イオンまたは第一鉄イオン供給化合物、カタラーゼ、およびヨウ素またはヨウ素供給化合物から選択される少なくとも1種とを特定の濃度で添加し、過酸化水素をバラスト水に接触させることにより、バラスト水中に生息するあらゆる生物を駆除できると共に、バラスト水の溶存酸素を適正量に維持できることを意外にも見出し、この発明を完成するに至った。

[0010] かくして、この発明によれば、船舶のバラスト水に、過酸化水素濃度が10～500mg/Lになるような量の過酸化水素または過酸化水素発生化合物と、第一鉄イオン濃度が0.1～400mg/Lになるような量の第一鉄イオンまたは第一鉄イオン供給化合物、カタラーゼ濃度が0.5～2500単位/Lになるような量のカタラーゼ、およびヨウ素濃度が0.1～100mg/Lになるような量のヨウ素またはヨウ素供給化合物から選択される少なくとも1種とを添加して、バラスト水中の生物を駆除する船舶バラスト水の処理方法が提供される。

発明の効果

[0011] この発明によれば、船舶バラスト水中に生息する動物プランクトン、植物プランクトン、プランクトンが休眠状態にあるシスト、細菌などの微生物および微小な貝類などの水生生物などのあらゆる生物を簡便かつ確実に駆除できる。さらに、この発明によれ

ば、添加した薬剤が処理後のバラスト水中に残存することなく、溶存酸素が適正量であり、周辺海域の生物に悪影響を及ぼすおそれがない、不要となったバラスト水を安心して海に排出することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 過酸化水素は、水中で容易に水と酸素に分解する安全性の高い化合物である。この発明で使用する過酸化水素としては、通常、工業用として市販されている濃度3～60%の過酸化水素水溶液が挙げられ、安全性や作業性の点で濃度25～35%程度が好ましい。

また、過酸化水素発生化合物(「過酸化水素供給化合物」ともいう)とは、水中で過酸化水素を発生し得る化合物を意味し、過ホウ酸、過炭酸、ペルオキシ硫酸などの無機過酸、過酢酸のような有機過酸およびこれらの塩類が挙げられる。そのような塩類としては、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウムなどが挙げられる。

これらをバラスト水に添加するにあたっては、所望の濃度になるように過酸化水素または過酸化水素発生化合物(以下、「過酸化水素類」ともいう)を海水や淡水で適宜希釀または溶解して用いてもよい。

[0013] また、海水または淡水を含む用水中で発生させた過酸化水素を用いることもできる。過酸化水素を用水中で発生させる方法としては、水またはアルカリ溶液の電気化学的分解、紫外線や放射線などの高エネルギー線を水に照射する方法、あるいは水生生物[例えば、*Poecilia vellifere*(メダカ目カダヤシ科)]による代謝などの方法が挙げられる。

[0014] この発明で使用する第一鉄イオンまたは第一鉄イオン供給化合物(以下、「第一鉄イオン類」ともいう)としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硫酸第一鉄アンモニウムなど、水に可溶であって、水中で二価の鉄イオンを形成し得る化合物が挙げられる。

これらをバラスト水に添加するにあたっては、所望の濃度になるように第一鉄イオン類を海水や淡水で適宜希釀または溶解して用いてもよい。

[0015] この発明で使用するカタラーゼは、過酸化水素を分解する反応を触媒する酵素であり、牛、豚などの動物の肝臓、腎臓、赤血球に多く含まれている。また、*Aspergillus niger*、*Micrococcus lysodeikticus*などの細菌を培養することにより得られる。この発明

では、それらの抽出物、培養物や培養抽出物を用いることができ、それらは精製され
ていてもされていなくてもよい。その分子量は10万～50万程度、活性は10000～1
00000単位／ml程度が好ましい。

これらをバラスト水に添加するにあたっては、所望の濃度になるようにカタラーゼを
海水や淡水で適宜希釈または溶解して用いてもよい。

[0016] この発明で使用するヨウ素供給化合物とは、水に可溶であって、水中でヨウ素イオ
ンを形成し得る化合物を意味し、ヨウ化カリウム、ヨウ化アンモニウムなどが挙げられる
。

これらをバラスト水に添加するにあたっては、所望の濃度になるようにヨウ素またはヨ
ウ素供給化合物(以下、「ヨウ素類」ともいう)を海水や淡水で適宜希釈または溶解し
て用いてもよい。

[0017] この発明の方法は、船舶のバラスト水に、過酸化水素濃度が10～500mg／L、好
ましくは10～300mg／Lになるような量の過酸化水素類と、第一鉄イオン濃度が0.
1～400mg／L、好ましくは0.1～100mg／Lになるような量の第一鉄イオン類、カ
タラーゼ濃度が0.5～2500単位／L、好ましくは0.5～250単位／Lになるような量
のカタラーゼ、およびヨウ素濃度が0.1～100mg／L、好ましくは0.1～10mg／L
になるような量のヨウ素類から選択される少なくとも1種とを添加することにより行なわ
れる。

使用するカタラーゼの活性が50000単位／mlである場合には、0.01～50mg／
Lになるような量が好ましい。

[0018] 過酸化水素濃度が10mg／L未満の場合には、バラスト水中に生息する生物を十
分に駆除することができないので好ましくない。また、過酸化水素濃度が500mg／L
を超える場合には、その添加量に見合う生物駆除効果が期待できず、また処理後に
過酸化水素が残存することもあるので好ましくない。

[0019] 一方、第一鉄イオン濃度が0.1mg／L未満、カタラーゼ濃度が0.5単位／L未満
、あるいはヨウ素濃度が0.1mg／L未満の場合には、過酸化水素の分解に時間が
かかると共に、溶存酸素濃度の維持能力が低下するので好ましくない。また、第一鉄
イオン濃度が400mg／Lを超えるか、カタラーゼ濃度が2500単位／Lを超えるか、

あるいはヨウ素濃度が100mg/Lを超える場合には、それらの添加量に見合う効果が期待できず、経済的にデメリットとなり、またバラスト水中の生物の駆除効果が低下するため好ましくない。

第一鉄イオン類を添加した場合には、水酸化鉄が生成する。この水酸化鉄は、処理後にスラッジとして廃棄すればよいが、第一鉄イオン類の添加が多くなると、生成する水酸化鉄の量も多くなるので好ましくない。

[0020] また、この発明の方法においては、過酸化水素濃度10～500mg/Lの過酸化水素または過酸化水素発生化合物を船舶のバラスト水に3～40時間接触させるのが好ましい。

過酸化水素をバラスト水に上記の時間接触させることにより、バラスト水中の生物、特に耐久性の強いシストを確実に駆除できる。

[0021] 過酸化水素をバラスト水に接触させる時間は、各薬剤の添加時の濃度、バラスト水の温度、バラスト水中に生息する生物の種類や量などによって適宜選択すればよい。一般に、薬剤の添加濃度が低い場合には長時間、高い場合には短時間、過酸化水素をバラスト水に接触させればよい。過酸化水素をバラスト水に接触させる時間が3時間未満の場合には、バラスト水中に生息する生物を十分に駆除することができないので好ましくない。また、40時間を超えて過酸化水素をバラスト水に接触させても、それらの時間に見合う効果が期待できないので好ましくない。また、バラスト水の温度が、例えば15°C以下のように低い場合には、高濃度で長時間の処理が好ましい。

[0022] 一般に、船舶の航海は、外洋航行の場合には1～2週間以上、日本近海を航行する場合には数時間～数十時間である。したがって、航行時間や温度条件などに応じて、薬剤の添加濃度や接触時間を適宜設定すればよい。

[0023] すなわち、過酸化水素類の添加量と接触時間は、バラスト水中の生物の中で最も駆除が困難とされるシストが駆除できることを基準に、バラスト水の温度および船舶の航行時間を考慮して、上記の範囲から設定すればよい。

また、併用する第一鉄イオン類、カタラーゼ、およびヨウ素類から選択される少なくとも1種の添加量は、バラスト水排出時に添加した過酸化水素類を分解し得る量を基準に、航行中におけるバラスト水中の溶存酸素濃度の維持を考慮して設定すればよ

い。

[0024] また、この発明の方法は、既存の船舶バラスト水の処理方法、例えば、キャビテーション、せん断力、加熱、蒸気注入および紫外線照射などの処理方法と適宜組み合わせて実施することもできる。

[0025] 実施例

この発明を以下の試験例により具体的に説明するが、これらがこの発明の範囲を限定するものではない。

[0026] 試験例1(海水中の溶存酸素濃度の維持能力確認試験)

大阪湾の某所にて採取した海水(pH:8.04、温度:24.7°C、塩分濃度3.17%) 100mLずつをふらん瓶に分注し、供試薬剤として過酸化水素(試薬:30重量%水溶液)および／または過酢酸(試薬:9重量%含有、過酸化水素1重量%含有)と、硫酸第一鉄(試薬:7水和物)、カタラーゼ(三菱ガス化学株式会社製「アスクスーパー」、活性50000単位/ml)またはヨウ化カリウムとを表1に示す濃度でそれぞれ添加した後、ふらん瓶を25°Cに設定した恒温槽に暗条件下で静置した。溶存酸素計(飯島電子社製、型式:E-1035)を用いて、薬剤添加から経時的に海水中の溶存酸素濃度(mg/L)を測定した。各条件につき3検体ずつ試験し、それらの平均値を求めた。得られた結果を表1に示す。

[0027] [表1]

| 過酸化 水素 | 過酢酸 * ** | 供試薬剤 (mg/L) | | | 溶存酸素濃度 (mg/L) | | | | |
|-----------|----------------|-------------|-------|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 硫酸 第一鉄 | カタラーゼ | ヨウ化 カリウム *** | 経過時間 (時間) | | | | |
| | | | | | 0 | 1 | 6 | 12 | 24 |
| 20 | — | 40(15) | — | — | 8.47 | 9.61 | 10.05 | 10.53 | 11.07 |
| 20 | — | 10(4) | — | — | 8.02 | 8.36 | 9.17 | 9.72 | 10.24 |
| 20 | — | 1(0.4) | — | — | 7.80 | 8.07 | 8.76 | 8.98 | 9.40 |
| 20 | — | — | 20 | — | 16.27 | 16.55 | 15.05 | 14.06 | 13.86 |
| 20 | — | — | 2 | — | 9.05 | 11.65 | 14.97 | 15.25 | 15.38 |
| 20 | — | — | 0.2 | — | 7.42 | 8.07 | 9.82 | 10.87 | 12.56 |
| 20 | — | — | 0.02 | — | 7.21 | 7.79 | 8.79 | 9.65 | 10.27 |
| 20 | — | — | — | 13(10) | 7.42 | 7.71 | 8.61 | 9.84 | 10.90 |
| 20 | — | — | — | 1.3(0.1) | 7.39 | 7.55 | 8.62 | 9.29 | 10.12 |
| 20 | — | — | — | 0.13(0.01) | 7.74 | 8.05 | 8.64 | 8.99 | 9.34 |
| 20 | — | — | — | — | 7.12 | 7.43 | 7.94 | 8.09 | 8.32 |
| — | — | 40(15) | — | — | 6.23 | 5.81 | 5.13 | 4.78 | 4.51 |
| — | — | — | 20 | — | 7.03 | 7.23 | 7.33 | 7.19 | 7.15 |
| — | — | — | — | 13(10) | 6.94 | 7.21 | 7.28 | 7.20 | 7.13 |
| 20 | 6.7(3.7) | 10(4) | — | — | 8.12 | 8.35 | 9.12 | 9.60 | 10.62 |
| 20 | 6.7(3.7) | 1(0.4) | — | — | 8.02 | 8.17 | 8.74 | 8.91 | 9.55 |
| 20 | 20(11) | 10(4) | — | — | 8.23 | 8.43 | 9.15 | 9.57 | 10.70 |
| 20 | 20(11) | 1(0.4) | — | — | 8.13 | 8.28 | 8.90 | 9.00 | 9.72 |
| 20 | 6.7(3.7) | — | — | — | 7.35 | 7.44 | 7.77 | 8.02 | 8.48 |
| 20 | 20(11) | — | — | — | 7.42 | 7.55 | 7.71 | 8.09 | 8.56 |
| — | 20(11) | — | — | — | 6.85 | 6.94 | 7.09 | 7.02 | 6.89 |
| — | — | 10(4) | — | — | 6.42 | 6.35 | 6.25 | 6.02 | 5.41 |
| プランク | | | | | 6.60 | 6.94 | 6.42 | 5.91 | 5.51 |

* : 括弧内の数値は、過酸化水素の換算濃度を示す。

** : 括弧内の数値は、第一鉄イオン濃度を示す。

*** : 括弧内の数値は、ヨウ素濃度を示す。

[0028] 表1の結果から、過酸化水素および／または過酢酸と、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムから選択される1種とを併用した場合の溶存酸素濃度は、過酸化水素、過酢酸、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムをそれぞれ単独で用いた場合、過酸化水素と過酢酸を併用した場合およびプランク(無添加)の場合に比べて、高い値に維持できることがわかる。

[0029] 試験例2(過酸化水素の分解性確認試験)

人工海水(八洲薬品株式会社製、製品名:アクアマリン、pH:8.3、温度:25°C)を、121°Cで15分間、高温滅菌処理した。得られた処理水に、供試薬剤として過酸化水素(試薬:30重量%水溶液)および／または過酢酸(試薬:9重量%含有、過酸化水素1重量%含有)と、硫酸第一鉄(試薬:7水和物)、カタラーゼ(三菱ガス化学株式会社製「アスクスーパー」、活性50000単位/ml)またはヨウ化カリウムとを表2～4に示す濃度で添加し、試験液を得た。得られた各試験液を25°Cに設定した恒温槽に

静置し、薬剤添加から経時的に試験液中の過酸化水素濃度(mg/L)を過マンガンカリウム法により測定した。得られた結果を表2~4に示す。

[0030] [表2]

| 過酸化水素 | 供試薬剤 (mg/L) | | 過酸化水素濃度 (mg/L) | | | | | |
|-------|-------------|-------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 過酢酸 * | 硫酸第一鉄 ** | 経過時間 (時間) | | | | | |
| | | | 0 | 3 | 6 | 12 | 24 | 48 |
| 200 | — | 1.8(0.7) | 204 | 198 | 195 | 192 | 186 | 170 |
| 200 | — | 18(7) | 202 | 195 | 190 | 177 | 166 | 150 |
| 200 | — | 179(66) | 171 | 164 | 160 | 151 | 136 | 111 |
| 200 | — | 358(132) | 141 | 90 | 68 | 36 | 17 | 6 |
| 200 | — | 715(263) | 96 | 36 | 17 | 5 | 3 | 0 |
| 200 | — | 894(328) | 77 | 32 | 15 | 5 | 3 | 0 |
| 200 | — | — | 206 | 203 | 200 | 200 | 200 | 198 |
| 181 | 42(23.8) | 358(132) | 133 | 60 | 40 | 28 | 15 | 4 |
| 181 | 42(23.8) | 36(13) | 197 | 191 | 185 | 170 | 153 | 144 |
| 100 | 224(125) | 358(132) | 140 | 75 | 55 | 34 | 19 | 7 |
| 100 | 224(125) | 36(13) | 197 | 190 | 183 | 166 | 154 | 149 |
| 181 | 42(23.8) | — | 199 | 197 | 197 | 196 | 195 | 194 |
| 100 | 224(125) | — | 200 | 200 | 199 | 198 | 197 | 196 |

* : 括弧内の数値は、過酸化水素の換算濃度を示す。

** : 括弧内の数値は、第一鉄イオン濃度を示す。

[0031] [表3]

| 過酸化水素 | 供試薬剤 (mg/L) | | 過酸化水素濃度 (mg/L) | | | | | |
|-------|-------------|-------|----------------|-----|-----|-----|-----|----|
| | カタラーゼ | 過酸化水素 | 経過時間 (時間) | | | | | |
| | | | 0 | 3 | 6 | 12 | 24 | 48 |
| 200 | 0.2 | 196 | 179 | 171 | 160 | 151 | 140 | — |
| 200 | 2 | 186 | 72 | 41 | 0 | — | — | — |
| 200 | 20 | 130 | 25 | 0 | — | — | — | — |
| 200 | — | 206 | 203 | 200 | 200 | 200 | 198 | — |

[0032] [表4]

| 過酸化水素 | 供試薬剤 (mg/L) | | 過酸化水素濃度 (mg/L) | | | | | |
|-------|-------------|-------|----------------|-----|-----|-----|-----|----|
| | ヨウ化カリウム* | 過酸化水素 | 経過時間 (時間) | | | | | |
| | | | 0 | 3 | 6 | 12 | 24 | 48 |
| 200 | 0.13(0.1) | 190 | 179 | 165 | 130 | 89 | 54 | — |
| 200 | 1.3(1) | 182 | 170 | 152 | 102 | 67 | 45 | — |
| 200 | 13(10) | 178 | 167 | 145 | 88 | 49 | 23 | — |
| 200 | 130(100) | 165 | 150 | 128 | 70 | 30 | 0 | — |
| 200 | — | 206 | 203 | 200 | 200 | 200 | 198 | — |

* : 括弧内の数値は、ヨウ素濃度を示す。

[0033] 表2~4の結果から、過酸化水素および/または過酢酸と、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムから選択される1種と併用した場合には、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムの添加量に応じて、過酸化水素が分解していることがわ

かる。

[0034] 試験例3(シスト駆除効果確認試験)

大阪湾の某所にて採取した海水を0.45 μmのメンプランフィルターで濾過し、得られたろ過海水に、供試薬剤として過酸化水素(試薬:30重量%水溶液)および／または過酢酸(試薬:9重量%含有、過酸化水素1重量%含有)と、硫酸第一鉄(試薬:7水和物)、カタラーゼ(三菱ガス化学株式会社製「アスクスーパー」、活性50000単位／ml)またはヨウ化カリウムとを表5～7に示す濃度で添加し、試験液を得た。得られた各試験液3mLを直径7cmの時計皿に入れ、さらに選別した*Alexandrium catenella*のシスト10個体をキャピラリーで加えた。シストを試験液に3時間、24時間および48時間接触させた後、シストを取り出し、ろ過海水で3回洗浄した。得られたシストを1個体ずつ、新たなるろ過海水1mLを入れたマルチウェルプレートに入れ、22～25°Cに設定した恒温槽で培養した。培養開始から経時的に顕微鏡でシストの発芽状態を観察した。得られた結果を表5～7に示す。

なお、表8には、過酸化水素を単独で添加した場合および無添加(ブランク)について、上記と同様に試験した結果を示す。

[0035] [表5]

| 供試薬剤 (m g / L) | | | 薬剤との接觸時間 (時間) | 経過時間 (時間) 毎のシストの発芽個数 (個) | | | |
|----------------|----------|-------------|------------------|-----------------------------|----|----|----|
| 過酸化水素 | 過酢酸 * | 硫酸第一鉄 ** | | 24 | 48 | 72 | 96 |
| 10 | — | 18(7) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | 179(66) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | — | 358(132) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | — | 715(263) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | — | 894(328) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 10(5.5) | 18(7) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 5(2.8) | 18(7) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 3(1.6) | 18(7) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |

* : 括弧内の数値は、過酸化水素の換算濃度を示す。

** : 括弧内の数値は、第一鉄イオン濃度を示す。

[0036] [表6]

| 供試薬剤 (mg/L) | | 薬剤との接觸時間 (時間) | 経過時間 (時間) 毎のシストの発芽個数 (個) | | | |
|-------------|-------|---------------|--------------------------|----|----|----|
| | | | 24 | 48 | 72 | 96 |
| 過酸化水素 | カタラーゼ | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0.2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 20 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 200 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| | | 24 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| | | 48 | 1 | 1 | 2 | 2 |

[0037] [表7]

| 供試薬剤 (mg/L) | | 薬剤との接觸時間 (時間) | 経過時間 (時間) 毎のシストの発芽個数 (個) | | | |
|-------------|------------|---------------|--------------------------|----|----|----|
| | | | 24 | 48 | 72 | 96 |
| 過酸化水素 | ヨウ化カリウム* | 3 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0.13(0.1) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 1.3(1) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 13(10) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 131(100) | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 1310(1001) | 3 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| | | 24 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| | | 48 | 0 | 1 | 1 | 1 |

*: 括弧内の数値は、ヨウ素濃度を示す。

[0038] [表8]

| 供試薬剤 (mg/L) | 薬剤との接触時間 (時間) | 経過時間 (時間) 每のシストの発芽個数 (個) | | | |
|-------------|---------------|--------------------------|----|----|----|
| | | 24 | 48 | 72 | 96 |
| 過酸化水素 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| | 24 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 3 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 3 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 3 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| プランク | — | 2 | 4 | 5 | 5 |

[0039] 表5～7の結果から、特定量の過酸化水素および／または過酢酸と、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムから選択される1種とを併用した場合には、優れたシスト駆除効果が得られることがわかる。

[0040] 試験例4(プランクトン駆除効果確認試験)

大阪湾の某所にて採取した海水を0.45 μmのメンブランフィルターで濾過し、得られたろ過海水3mLを直径7cmの時計皿に入れ、さらに選別したAlexandrium catenellaのシストをキャピラリーで加えた。この時計皿をシャーレに入れ、純水を含ませたろ紙でシャーレを覆い、乾燥を防ぎながら密閉し、シャーレを22°Cの恒温槽に静置した。静置から96時間経過後に、時計皿で発芽して正常に遊泳しているプランクトンをキャピラリーで採取した。

一方、新たなるろ過海水に、供試薬剤として表9～11に示す過酸化水素(試薬:30重量%水溶液)および／または過酢酸(試薬:9重量%含有、過酸化水素1重量%含有)と、硫酸第一鉄(試薬:7水和物)、カタラーゼ(三菱ガス化学株式会社製「アスクスーパー」、活性50000単位/mL)またはヨウ化カリウムとを添加した、ろ過海水1mLをマルチプレートに入れた。これに採取したプランクトン10個体を接種し、22°Cに

設定した恒温槽でプランクトンをろ過海水に1時間または24時間接触させた。その後、プランクトンを取り出し、ろ過海水で3回洗浄した。得られたプランクトンを1個体ずつ、新たなるろ過海水1mLを入れたマルチプレートに接種し、22°Cに設定した恒温槽で静置した。静置から24時間後のプランクトンの挙動を観察した。得られた結果を表9～11に示す。

なお、静止個体については、一時的に静止して回復するのか、完全に死亡しているのかを確認するために、薬剤を含まないK培地に移してさらに22°Cの恒温槽内で24時間培養し、培養器に沈殿している個体を死亡個体として計数した。また、シストを形成している個体は、回復した個体と判断して除外した。その結果を下記表9～11に示す。

なお、表12には、過酸化水素を単独で添加した場合および無添加(ブランク)について、上記と同様に試験した結果を示す。

[0041] [表9]

| 供試薬剤 (mg/L) | | | 薬剤との接触時間 (時間) | プランクトンの挙動 (個) | | 静止個体の死亡数 (個) | 死亡率 (%) |
|-------------|----------|-------------|------------------|------------------|----|-----------------|------------|
| 過酸化水素 | 過酢酸 * | 硫酸第一鉄 ** | | 正常遊泳 | 静止 | | |
| 10 | — | 18(7) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 20 | — | 179(66) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 50 | — | 358(132) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 100 | — | 715(263) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 200 | — | 894(328) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 10 | 10(5.5) | 18(7) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 10 | 5(2.8) | 18(7) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 10 | 3(1.6) | 18(7) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |

* : 括弧内の数値は、過酸化水素の換算濃度を示す。

** : 括弧内の数値は、第一鉄イオン濃度を示す。

[0042] [表10]

| 供試薬剤 (mg/L) | | 薬剤との接觸時間 (時間) | プランクトンの挙動 (個) | | 静止個体の死亡数 (個) | 死亡率 (%) |
|-------------|-------|------------------|------------------|----|-----------------|------------|
| 過酸化水素 | カタラーゼ | | 正常遊泳 | 静止 | | |
| 10 | 0.2 | 1 | 0 | 10 | 9 | 90 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 20 | 2 | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 50 | 2 | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 100 | 20 | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 200 | 200 | 1 | 0 | 10 | 5 | 50 |
| | | 24 | 2 | 8 | 5 | 50 |

[0043] [表11]

| 供試薬剤 (mg/L) | | 薬剤との接觸時間 (時間) | プランクトンの挙動 (個) | | 静止個体の死亡数 (個) | 死亡率 (%) |
|-------------|------------|------------------|------------------|----|-----------------|------------|
| 過酸化水素 | ヨウ化カリウム* | | 正常遊泳 | 静止 | | |
| 10 | 0.13(0.1) | 1 | 0 | 10 | 9 | 90 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 20 | 1.3(1) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 50 | 13(10) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 100 | 131(100) | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 200 | 1310(1001) | 1 | 0 | 10 | 8 | 80 |
| | | 24 | 1 | 9 | 8 | 80 |

*: 括弧内の数値は、ヨウ素濃度を示す。

[0044] [表12]

| 供試薬剤 (mg/L) | | 薬剤との接觸時間 (時間) | プランクトンの挙動 (個) | | 静止個体の死亡数 (個) | 死亡率 (%) |
|-------------|--|------------------|------------------|----|-----------------|------------|
| 過酸化水素 | | | 正常遊泳 | 静止 | | |
| 10 | | 1 | 2 | 8 | 7 | 70 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 20 | | 1 | 0 | 10 | 8 | 80 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 50 | | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 100 | | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| 200 | | 1 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| | | 24 | 0 | 10 | 10 | 100 |
| プランク | | — | 7 | 3 | 0 | 0 |

[0045] 表9～11の結果から、特定量の過酸化水素および／または過酢酸と、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムから選択される1種とを併用した場合には、優れたプランクトン駆除効果が得られることがわかる。

[0046] 試験例5(殺菌効力確認試験)

供試菌として大腸菌(*Escherichia coli*)を平板NB寒天培地に塗布し、37°Cで48時間培養した。培養した大腸菌を、L字管に入った液体NB培地10mLに接種し、37°Cに設定した振とう培養器で18時間前培養した。前培養した菌液0.1mLをL字管に入った液体NB培地10mLに接種し、波長660nmでの濁度が0.5になるまで、37°Cに設定した振とう培養器で本培養した。

L字管に入った液体NB培地10mLに、供試薬剤として過酸化水素(試薬:30重量%水溶液)および／または過酢酸(試薬:9重量%含有、過酸化水素1重量%含有)と、硫酸第一鉄(試薬:7水和物)、カタラーゼ(三菱ガス化学株式会社製「アスクスペー」、活性50000単位／ml)またはヨウ化カリウムとを表13に示す濃度で添加し、試験液を得た。得られた試験液に、本培養した菌液を生菌数が 1×10^3 (CFU／mL)となるように希釈して接種した。摂取から48時間後に試験液中の菌数(CFU／mL)を測定した。得られた結果を表13に示す。

[0047] [表13]

| 過酸化水素 | 供試薬剤 (mg/L) | | | | 生菌数 (CFU/mL) | | | |
|-------|-------------|---------|-------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 過酢酸* | 硫酸第一鉄** | カタラーゼ | ヨウ化カリウム*** | 接触時間 (時間) | | | |
| | | | | | 3 | 6 | 12 | 24 |
| 20 | — | 9(3) | — | — | 7.0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | 18(7) | — | — | 3.0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | 36(13) | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | 72(26) | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | 89(33) | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | — | — | 0.01 | — | 1.9×10 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | — | 0.02 | — | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | — | — | 2 | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | — | — | 20 | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | — | — | — | 0.13(0.1) | 6.0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | — | — | — | 1.3(1) | 1.0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | — | — | — | 13(10) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | — | — | — | 131(100) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | — | — | — | — | 3.8×10^3 | 1.1×10^2 | 1.4×10 | 2.0 |
| 20 | — | — | — | — | 2.7×10^3 | 9.2×10^2 | 1.2×10 | 1.0 |
| 50 | — | — | — | — | 7.0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | — | — | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | — | — | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | — | — | 200 | — | 5.0×10^3 | 2.0×10^4 | 4.5×10^4 | 2.4×10^5 |
| 200 | — | — | — | 1310(1001) | 1.5×10 | 3.8×10 | 2.7×10^2 | 1.2×10^3 |
| 8 | 8(4.5) | 9(3) | — | — | 1.4×10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 4(2.2) | 9(3) | — | — | 1.5×10 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 8(4.5) | 18(7) | — | — | 1.0×10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 4(2.2) | 18(7) | — | — | 1.1×10 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 8(4.5) | — | — | — | 2.2×10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 4(2.2) | — | — | — | 4.5×10 | 1.3×10 | 4 | 0 |
| 12 | — | — | — | — | 2.4×10^3 | 5.0×10^2 | 8.8×10 | 1.5×10 |
| — | 8(4.5) | — | — | — | 3.4×10 | 0 | 0 | 0 |
| ブランク | | | | — | 1.7×10^5 | 1.2×10^6 | 1.4×10^6 | 2.3×10^6 |

* : 括弧内の数値は、過酸化水素の換算濃度を示す。

** : 括弧内の数値は、第一鉄イオン濃度を示す。

*** : 括弧内の数値は、ヨウ素濃度を示す。

[0048] 表13の結果から、特定量の過酸化水素および／または過酢酸と、硫酸第一鉄、カタラーゼおよびヨウ化カリウムから選択される1種とを併用した場合には、過酸化水素を単独で用いた場合、過酸化水素と過酢酸を併用した場合およびブランク(無添加)の場合に比べて、優れた殺菌効果が得られることがわかる。

[0049] 本発明は、2004年7月30日および2004年8月23日にそれぞれ出願された日本特許出願、第2004-224403および第2004-242422に関し、これを優先権主張して出願するものであり、この内容を参照としてここに入れる。

請求の範囲

- [1] 船舶のバラスト水に、過酸化水素濃度が10～500mg/Lになるような量の過酸化水素または過酸化水素発生化合物と、第一鉄イオン濃度が0.1～400mg/Lになるような量の第一鉄イオンまたは第一鉄イオン供給化合物、カタラーゼ濃度が0.5～2500単位/Lになるような量のカタラーゼ、およびヨウ素濃度が0.1～100mg/Lになるような量のヨウ素またはヨウ素供給化合物から選択される少なくとも1種とを添加して、バラスト水中の生物を駆除する船舶バラスト水の処理方法。
- [2] 過酸化水素濃度が10～300mg/L、第一鉄イオン濃度が0.1～100mg/L、カタラーゼ濃度が0.5～250単位/L、またはヨウ素濃度が0.1～10mg/Lである請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [3] 過酸化水素発生化合物が、過ホウ酸、過炭酸、ペルオキシ硫酸、過酢酸、過ホウ酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムから選択される請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [4] 第一鉄イオン供給化合物が、硫酸第一鉄、塩化第一鉄および硫酸第一鉄アンモニウムから選択される請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [5] カタラーゼが、牛、豚の肝臓、腎臓、赤血球からの抽出物、および*Aspergillus niger*、*Micrococcus lysodeikticus*の細菌培養物から選択されたものであり、10万～50万の分子量および10000～100000単位/mlの活性を有する請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [6] ヨウ素供給化合物が、ヨウ化カリウムまたはヨウ化アンモニウムである請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [7] 過酸化水素または過酸化水素発生化合物、第一鉄イオンまたは第一鉄イオン供給化合物、カタラーゼ、およびヨウ素またはヨウ素供給化合物を、海水または淡水で希釈または溶解して添加する請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。
- [8] 過酸化水素または過酸化水素発生化合物をバラスト水に3～40時間接触させる請求項1に記載の船舶バラスト水の処理方法。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/011167

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

IntCl.⁷ C02F1/50, B63B13/00, C02F1/72, 1/76

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

IntCl.⁷ C02F1/50, B63B13/00, C02F1/72, 1/76

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI, JOISEeasy (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 5-910 A (株式会社片山化学工業研究所) 1993.01.08, 全文 & US 5256423 A & AU 8561391 A & CA 2052640 A & NZ 240047 A | 1-8 |
| Y | JP 2004-42040 A (韓相培) 2004.02.12, 全文 & KR 2003012817 A & CN 1468814 A | 1-4, 7, 8 |
| Y | JP 1-94997 A (栗田工業株式会社) 1989.04.13, 全文 (パテントファミリーなし) | 1-3, 5, 7, 8 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.08.2005

国際調査報告の発送日

23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小久保 勝伊

4D 9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

| C(続き) 関連すると認められる文献 | | |
|--------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2002-86155 A (株式会社片山化学工業研究所) 2002.03.26, 全文 (パテントファミリーなし) | 1-3, 6, 7, 8 |